

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-60048

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 7/12	PSL			
C 0 8 K 5/51	KCA			
C 0 9 D 11/02	PTG			

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平6-199406

(22) 出願日 平成6年(1994)8月24日

(71) 出願人 000000066

味の素株式会社

東京都中央区京橋1丁目15番1号

(72) 発明者 田中 祐之

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の  
素株式会社中央研究所内

(72) 発明者 原納 成伸

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の  
素株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 塗料、インキ組成物

(57) 【要約】

【構成】 末端に二重結合を有する基を含有するリン酸エステル化合物及び／または、末端に二重結合を有する基を含有するピロリン酸エステル化合物を、顔料および／またはフィラーに対して配合してなる塗料、インキ組成物。

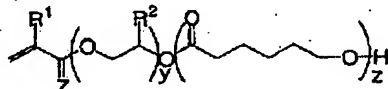
【効果】 塗膜に加撓性および剛性を付与できる。

〔R<sup>1</sup>はHまたはCH<sub>3</sub>を、R<sup>2</sup>はHまたはCH<sub>3</sub>を、ZはOまたはH<sub>2</sub>を、yは0～20の整数を、zは0～10の整数を、R<sup>3</sup>はアリール基、炭素数1～20の直鎖または分岐アルキル基を、R<sup>4</sup>はアリル基またはメタクリ

ロイル基、アクリロイル基を、YはOを、R<sup>8</sup>はアリール基または炭素数1~20のアルキル基を、VはO、C、H<sub>2</sub>またはOCOを、R<sup>9</sup>はアリールオキシ基またはメタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基を、R<sup>10</sup>はアリールオキシ基または炭素数1~20のアルキルオキシ基を表す。但し、ZがOでz=0の場合y=1~10であり、ZがOでz=1~10の場合はy=1であり、ZがH<sub>2</sub>でz=0の場合y=0~20であり、ZがH<sub>2</sub>でz=1~10の場合y=0である。]

【請求項6】末端に二重結合を有する基を含有するリン酸エステル化合物(A)が、五酸化リン1モル当量に対して下記一般式(D)で表される化合物をdモル当量、下記一般式(E)で表される化合物をeモル当量、下記一般式(H)で表される化合物をhモル当量、下記一般式(J)で表される化合物をjモル当量を反応させ、さらに水1モル当量を反応させ、下記一般式(F)で表される化合物をfモル当量と下記一般式(G)で表される化合物をgモル当量を反応させて得られる化合物(但し、d、e、f、g、h、jは0≤d≤2、0≤e≤2、0≤f≤4、0≤g≤4、0≤h≤2、0≤j≤2、2=d+e+h+j、0≤f+g≤4、0≤e+g+j<4、0<d+f+h≤6を満たす)である請求項1ないし4記載の塗料、インキ組成物。

【化4】



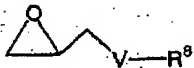
(D)

R<sup>6</sup>OH

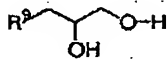
(E)



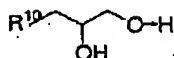
(F)



(G)



(H)



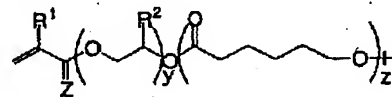
(J)

[R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、Z、y、z、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、Y、R<sup>8</sup>、V、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>は請求項5のそれと同じである。]

【請求項7】末端に二重結合を有する基を含有するピロリン酸エステル化合物(B)が、五酸化リン1モル当量に対して下記一般式(D)で表される化合物をdモル当量、下記一般式(E)で表される化合物をeモル当量、

を、下記一般式(H)で表される化合物をhモル当量、下記一般式(J)で表される化合物をjモル当量を反応させ、下記一般式(F)で表される化合物をfモル当量と下記一般式(G)で表される化合物をgモル当量を反応させて得られる化合物(但し、d、e、f、g、h、jは、0≤d≤2、0≤e≤2、0≤f≤2、0≤g≤2、0≤h≤2、0≤j≤2、2=d+e+h+j、0≤f+g≤2、0≤e+g+j<4、0<d+f+h≤4を満たす)である請求項1ないし4記載の塗料、インキ組成物。

【化5】



(D)

R<sup>6</sup>OH

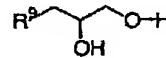
(E)



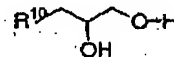
(F)



(G)



(H)



(J)

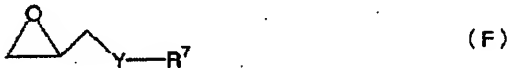
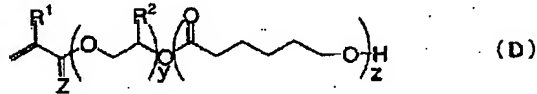
[R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、Z、y、z、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、Y、R<sup>8</sup>、V、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>は請求項5のそれと同じである。]

【請求項8】末端に二重結合を有する基を含有するピロリン酸エステル化合物(B)が、オキシ塩化リン1モル当量に対して水cモル当量、下記一般式(D)で表される化合物をdモル当量、下記一般式(E)で表される化合物をeモル当量、下記一般式(H)で表される化合物をhモル当量、下記一般式(J)で表される化合物をjモル当量を反応させた化合物と、オキシ塩化リン1モル当量に対して水mモル当量、下記一般式(D)で表される化合物をnモル当量、下記一般式(E)で表される化合物をpモル当量、下記一般式(H)で表される化合物をqモル当量、下記一般式(J)で表される化合物をrモル当量を反応させた化合物とを混合し、脱水剤で水1モル当量を除去し、さらに下記一般式(F)で表される化合物をfモル当量と下記一般式(G)で表される化合物をgモル当量を反応させて得られる化合物(但し、c、d、e、f、g、h、j、m、n、p、q、rは1≤c≤3、0≤d≤2、0≤e≤2、0≤f≤c-

5

1.  $0 \leq g \leq m-1$ ,  $0 \leq h \leq 2$ ,  $0 \leq j \leq 2$ ,  $1 \leq m \leq 3$ ,  $0 \leq n \leq 2$ ,  $0 \leq p \leq 2$ ,  $0 \leq q \leq 2$ ,  $0 \leq r \leq 2$ ,  $3 = c + d + e + h + j$ ,  $3 = m + n + p + q + r$ ,  $0 \leq f + g < c + m - 2$ ,  $0 \leq e + g + j + p + r < 4$ ,  $0 < d + f + h + n + q \leq 4$ を満たす)である請求項1ないし4記載の塗料、インキ組成物。

【化6】

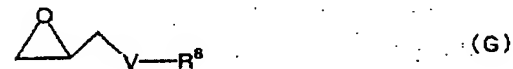
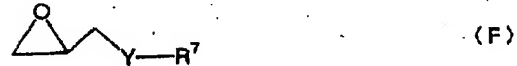
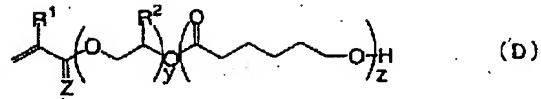


【R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、Z、y、z、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、Y、R<sup>8</sup>、V、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>は請求項5のそれと同じである。】

【請求項9】末端に二重結合を有する基を含有するリン酸エステル化合物(C)が、オキシ塩化リン1モル当量に対して水をcモル当量、下記一般式(D)で表される化合物をdモル当量、下記一般式(E)の化合物をeモル当量、下記一般式(K)で表されるエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコール0.5モル当量を反応させ、さらに下記一般式(F)で表される化合物fモル当量と下記一般式(G)で表される化合物をgモル当量を反応させて得られる化合物を反応させて得られる化合物(但し、c、d、e、f、gは $0 \leq c \leq 2$ ,  $0 \leq d \leq 2$ ,  $0 \leq e \leq 2$ ,  $0 \leq f \leq c$ ,  $0 \leq g \leq c$ ,  $2 = c + d + e$ ,  $0 \leq f + g \leq c$ ,  $0 \leq g + e < 2$ ,  $0 < d + f \leq 2$ を満たす)である請求項1ないし4記載の塗料、インキ組成物。

【化7】

6



【R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、Z、y、z、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、Y、R<sup>8</sup>、Vは請求項5のそれと同じであり、R<sup>11</sup>はHまたはCH<sub>3</sub>を、sは1~20の整数である。】

【請求項10】更に樹脂、溶剤を配合してなる、請求項1ないし9記載の塗料、インキ組成物。

【請求項11】末端に二重結合を有する基を含有するリン酸エステル化合物及び/または、末端に二重結合を有する基を含有するピロリン酸エステル化合物1重量部に対し、顔料及び/またはフィラー1重量部、樹脂0.15~9重量部並びに溶剤0.15~4.5重量部を配合してなる請求項10記載の塗料、インキ組成物。

【請求項12】顔料および/またはフィラーが炭素、金属水酸化物、金属酸化物、金属、炭酸塩、硫酸塩、クロム酸塩、ケイ酸塩、有機顔料または磁性粉である特許請求項1ないし11記載の塗料、インキ組成物。

【請求項13】樹脂がアクリル系、不飽和ポリエステル系、長油アルキッド系である特許請求項10または11記載の塗料、インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塗膜強度の大きい塗料、インキ組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】通常の塗料は、顔料及び/またはフィラーの分散性を向上させるため、分散剤が加えられている。分散剤としては脂肪酸塩、各種界面活性剤、ポリエステル系オリゴマー等が代表的であるが、チタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系、シラン系などの表面改質剤も、同様の目的で使用されている。このうちチタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系は主に粘度低下剤、高充填剤、分散剤として、シラン系は分散剤、剛性付与剤として利用されている。顔料及び/またはフィラーに対する親和性は両者が相違がみられ、チ

タネート系、ジルコニウム系は $\text{TiO}_2$ 、酸化鉄、 $\text{CaCO}_3$ 等に対しては効果が大きい、シリカ、ガラス等には若干効果が弱く、シラン系は、逆の効果を示すことが知られている。またアルミニウム系は特にカーボンブラックに対して高い親和性を示すことが知られている。

【0003】ところで、塗膜物性において重要なものの一つに、塗膜強度が挙げられる。これには表面硬度、剥離強度、材質追随性等があり、塗膜の加撓性や剛性などが関連する物性である。塗膜の加撓性付与には前述のチタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系が用いられ、剛性にはシラン系が用いられる。しかしながら加撓性、剛性共に付与する表面処理剤はあまりない。また $\text{TiO}_2$ 、炭酸カルシウムなどを配合した塗膜の剛性を上げるのは難しいのが現状である。なお剛性付与を目的として、特開昭61-204278号記載のマレイン酸骨格を有するチタネート化合物があるが、本発明者らの検討によれば該化合物を用いても期待するほどの効果は得られなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、顔料及び／またはフィラーの分散性が改善され、かつ塗膜の加撓性および剛性が改善された塗料、インキ組成物を提供することである。

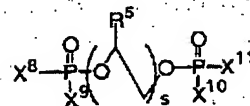
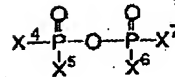
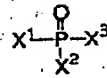
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、末端に二重結合を有する基を含有するリン酸エステル化合物及び／または、末端に二重結合を有する基を含有するピロリン酸エステル化合物が顔料及び／またはフィラーの表面改質を行い、その結果、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】すなわち本願発明は、末端に二重結合を有する基を含有するリン酸エステル化合物及び／または、末端に二重結合を有する基を含有するピロリン酸エステル化合物を、顔料及び／またはフィラーに配合してなる塗料、インキ組成物である。詳しくは、末端に二重結合を有する基を含有するリン酸エステル化合物は下記一般式(A)または(C)で表され、末端に二重結合を有する基を含有するピロリン酸エステル化合物は下記一般式(B)で表わされる。

【0007】

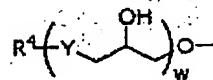
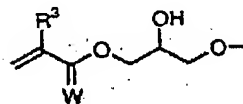
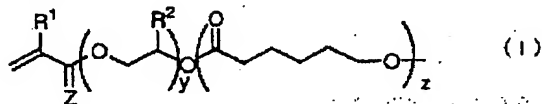
【化8】



【0008】但し、上記式中 $\text{R}^5$ はHまたは $\text{CH}_3$ 、sは1~20の整数であり、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^{11}$ はそれぞれ下記一般式(I)、(II)、(III)または(IV)で表される基のいずれかであるが、一分子中に(I)または(II)で表される基を少なくとも1つの含む。また、更に1分子中に(III)または(IV)で表わされる基を含む、もしくは、更に1分子中に(III)および(IV)で表わされる基を含むと効果が上がる。

【0009】

【化9】



【0010】【式中、 $\text{R}^1$ はHまたは $\text{CH}_3$ を、 $\text{R}^2$ はHまたは $\text{CH}_3$ を、 $\text{R}^3$ はHまたは $\text{CH}_3$ を、 $\text{R}^4$ はアリール基、炭素数1~20の直鎖または分岐アルキル基を、ZはOまたは $\text{H}_2$ を、WはOまたは $\text{H}_2$ を、YはO、 $\text{CO}_2$ または $\text{CH}_2$ を、yは0~20の整数を、zは0~10の整数を、wは0または1を表す。但し、ZがOでz=0の場合y=1~10であり、ZがOでz=1~10の場合はy=1であり、Zが $\text{H}_2$ でz=0の場合y=0~20であり、Zが $\text{H}_2$ でz=1~10の場合y=0である。】

【0011】また本願発明は上記組成物に対し、更に樹脂、溶剤を配合してなる塗料、インキ組成物である。

10

10

20

35

41

41

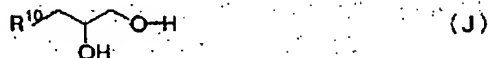
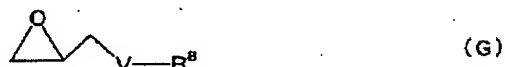
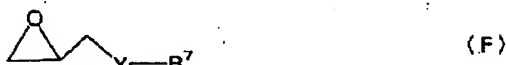
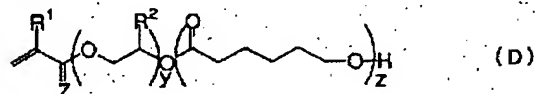
5

【0020】(5) オキシ塩化リン1モル当量に対して水をcモル当量、下記一般式(D)で表される化合物をdモル当量、下記一般式(E)の化合物をeモル当量、下記一般式(K)で表されるエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコール0.5モル当量を反応させ、さら

に下記一般式 (F) で表される化合物 f モル当量と下記一般式 (G) で表される化合物を g モル当量を反応させて得られる化合物を反応させて末端に二重結合を有する基を含有するリン酸エステル化合物 (C) を得る方法 (但し、c、d、e、f、g は  $0 \leq c \leq 2$ 、 $0 \leq d \leq 2$ 、 $0 \leq e \leq 2$ 、 $0 \leq f \leq c$ 、 $0 \leq g \leq c$ 、 $2 = c + d + e$ 、 $0 \leq f + g \leq c$ 、 $0 \leq g + e < 2$ 、 $0 < d + f \leq 2$  を満たす)。

【0021】

【化10】



【0022】 [R<sup>1</sup>はHまたはCH<sub>3</sub>を、R<sup>2</sup>はHまたはCH<sub>3</sub>を、ZはOまたはH<sub>2</sub>を、yは0~20の整数を、zは0~10の整数を、R<sup>6</sup>はアリール基、炭素数1~20の直鎖または分岐アルキル基を、R<sup>7</sup>はアリール基またはメタクリロイル基、アクリロイル基を、YはOを、R<sup>8</sup>はアリール基または炭素数1~20のアルキル基を、VはO、CH<sub>2</sub>またはCO<sub>2</sub>を、R<sup>9</sup>はアリールオキシ基またはメタクリロイル基、アクリロイル基を、R<sup>10</sup>はアリールオキシ基または炭素数1~20のアルキルオキシ基を、R<sup>11</sup>はHまたはCH<sub>3</sub>を、sは1~20の整数を表す。但し、ZがOでz=0の場合y=1~10であり、ZがOでz=1~10の場合はy=1であり、ZがH<sub>2</sub>でz=0の場合y=0~20であり、ZがH<sub>2</sub>でz=1~10の場合y=0である。]

【0023】上記(4)の合成に用いる脱水剤としては、N、N'-ジシクロヘキシルカルボジイミドや1-エチル-3-(3-ジエチルアミノプロピル)-カルボジイミドなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。以上の他にこれまで知られている各種合成法を用いることは、何等差し支えない。

【0024】本発明の末端に二重結合を有する基を含有するリン酸エステルおよびピロリン酸エステルは室温(10℃~25℃)で合成することが好ましく、反応中化合物の液温が100℃を越すとゲル化する可能性があり好ましくない。

【0025】上記反応に用いる一般式(D)で表される化合物は、アクリロイル基、メタクリロイル基またはアリール基を含有する基である。具体的には2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、γ-ブチロラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレート(ダイセル(株)製プラクセルFMシリーズ)、γ-ブチロラクトン変性2-ヒドロキシエチルアクリレート(ダイセル(株)製プラクセルFAシリーズ)、アリールアルコール、ポリエチレングリコールモノアリールエーテルをあげることができるがこれらに限定されるものではない。

【0026】上記反応に用いる一般式(E)で表されるアルコールは、分岐状もしくは直鎖状アルキル基またはアリール基を有するものである。具体的には一般式(E)中のR<sup>6</sup>としては、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>、C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>、C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>、C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>、C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>、C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>、C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>、C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>、C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>、C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>、C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>、C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>、C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>、C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>、C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>等のアルキル基、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>等のアリール基をあげることができるが経済性の観点からCH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>、C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>、C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>、C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>、C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>、C<sub>18</sub>H<sub>39</sub>のアルキル基やC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>等のアリール基が好適である。

【0027】上記反応に用いる一般式(F)で表されるエポキシ化合物は、アリールグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等があげられる。

【0028】上記反応に用いる一般式(G)で表されるエポキシ化合物は、アリール基、直鎖または分岐アルキル基を有するエポキシ化合物である。具体的には2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、クレシルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、エチルフェニルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、t-ブチルグリシジルエーテル、モノフェニルポリオキシエチレングリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル(炭素数12と13の混合物)ブチルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類、カージュラ

ーE (シェル化学製) 等のアルキル酸グリシジルエステル類、 $\alpha$ -ピネンオキサイド、スチレンオキサイド、ペンタデセンオキサイド等があげられるがこれらに限定されるものではない。

【0029】上記反応に用いる一般式(H)で表される化合物は、アリールアルコール、メタクリル酸やアクリル酸とグリセリンのエーテルまたはエステル縮合物である。具体的にはアリールアルコールとグリセリンのエーテル化物、メタクリル酸とグリセリンのエステル化物、アクリル酸とグリセリンのエステル化物があげられる。

【0030】上記反応に用いる一般式(J)で表される化合物は、アリールアルコール、直鎖または分岐アルキルのアルコールとグリセリンのエーテル化物である。具体的には2-エチルヘキシルアルコールとグリセリンのエーテル、クレゾールとグリセリンのエーテル、ノニルフェノールとグリセリンのエーテル、エチルフェノールとグリセリンのエーテル、ブフェノールとグリセリンのエーテル、*t*-ブチルフェノールとグリセリンのエーテル、モノフェニルポリオキシエチレングリコールとグリセリンのエーテル、高級アルコール(炭素数12と13の混合物)とグリセリンのエーテル、ブタノールとグリセリンのエーテル等があげられるがこれらに限定されるものではない。

【0031】上記反応に用いる一般式(K)で表される化合物は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールやトリエチレングリコール等のポリエチレングリコール(縮合度2~20)、ジプロピレングリコールやトリプロピレングリコール等のポリプロピレングリコール(縮合度2~20)があげられるがこれらに限定されるものではない。

【0032】本発明のフィラー及び/または顔料を具体的にあげると、カーボンブラック、アセチレンブラック、松煙、黒鉛、アイボリーブラック、ボーンブラック、バインブラック、酸化チタン、酸化鉄黒、マンガン黒、イルメナイト黒、黄鉛、カドミウム黄、亜鉛黄、シアナミド鉛、ネーブルス黄、ウルトラマリン黄、雄黄、朱、カドミウム赤、アンチモン赤、ベンガラ、ウルトラマリンレッド、ウルトラマリンバイオレット、コバルトバイオレット、マンガンバイオレット、プルシアンブルー、コバルト青、酸化クロム緑、ギネー緑、クロム緑、亜鉛緑、緑土、緑青、花緑青、酸化鉄黄、オーカー、シーナ、アンバー、白亜、炭酸カルシウム、ごふん、バライト粉、硫酸バリウム、クレイ、との粉、地の粉、タルク、シリカ、ガラス粉、けい石粉、けいそう土、アルミナ、石膏、ハンザエロー、トルイジンレッド、リトールレッド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドン赤、アルミニウム粉、ブロンズ粉、鉛丹、シアナミド鉛、クロム酸鉛、硫酸鉛、亜鉛末、亜酸化鉛、 $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (MはBa、Sr、Ca、Mg、Zn、Pbの一種または2種以上) よりなるフェラ

イト磁性粉末 サマリウムコバルト、ネオジウム鉄コバルト、ジルコニウムコバルト、アルミニウム、鉄、亜鉛、銅、銀、ニッケル、タングステン、モリブデン、レニウム、ニオブ、タンタル、鉛等を用いることができる。特に炭素、金属水酸化物、金属酸化物、金属、炭酸塩、硫酸塩、クロム酸塩、ケイ酸塩、有機顔料、磁性粉などが効果が大きい。なお、顔料及び/またはフィラーの形状としては球状、棒状、板状、針状等が挙げられるが、形状はまったく限定されない。また、上記顔料及び/またはフィラーは単独もしくは2種類以上を併用してもなら差し支えない。顔料及び/またはフィラーの粒径についても特に限定されないが、1mm以下で特に効果が著しい。

【0033】本発明の末端に二重結合を有する基を含有するリン酸エステル化合物及び/または、末端に二重結合を有する基を含有するピロリン酸エステル化合物の顔料及び/またはフィラー1重量部に対する添加量は0.15~9重量部であるが、磁性塗料の場合には一般に、磁性粉1重量部に対して0.15~0.6重量部である。これより多いと塗料の流動性が悪化し、少ないとダレや塗膜の強度が落ちるなどの支障をきたす。

【0034】本発明に用いる樹脂としては、ロジン、セラック、ギルソナイト等の天然樹脂の他、アクリル系、フェノール系、ブチル尿素、メラミン樹脂などのアミノ系、アルキド樹脂、不飽和ポリエステルなどのポリエステル系、ポリアミド系、エポキシ樹脂系、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル樹脂系、ニトロセルロース樹脂などのセルロース樹脂系、ウレタン樹脂系、石油樹脂系、フッ素樹脂等を挙げることができるが、中でもアクリル系、不飽和ポリエステル系、長油アルキッド系が効果が大きい。

【0035】本願発明の塗料、インキ組成物に用いられる溶剤は、上記の樹脂を溶解するものであれば特に限定されないが、具体的には、ミネラルスピリッツ、ヘキサン、ペンタン等の脂肪族系炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロパノール、ブタノール等の低級アルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸メトキシプロピル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ブチルセルソルブ、メチルセルソルブ等のエーテル類、エチレングリコール、水を挙げることができるが、中でも溶解性の点からケトン類やエステル類が適当である。また上記溶剤に、植物油や乾性油を併用しても差し支えない。

【0036】溶剤の添加量は、顔料及び/またはフィラー1重量部に対して0.15~4.5重量部であるが、これより多いとダレ、顔料及び/またはフィラーの沈降等の支障をきたし、少ないと流動性が低下する。

【0037】本発明の末端に二重結合を有する基を含有



するリン酸エステル化合物及び／または、末端に二重結合を有する基を含有するピロリン酸エステル化合物は顔料及び／またはフィラーに対して表面改質剤として作用するが、その表面改質方法としては、顔料及び／またはフィラーに対して0.1～20重量%、好ましくは0.5～5重量%の表面改質剤を直接添加し、ヘンシェルミキサー等で均一分散させ、表面処理する乾式法、溶液に顔料及び／またはフィラーを侵せきした後、溶媒を除去し、表面処理する湿式法等である。また塗料調製においてよく行われているような、ビヒクルや種々の添加剤と共に顔料及び／またはフィラーを混練する際に表面改質剤を添加するインテグラル法でも、十分に効果があらわれる。また、インテグラル法には顔料及び／またはフィラーと樹脂の塗料化を行う前段階のミルベース化の際に表面処理剤を用いる場合と塗料化時のレッドダウン際に用いる場合があるが、好ましくはミルベース化の際に用いると効果的である。なお添加量は多くとも少なくとも効果が少ない。

【0038】本発明の塗料、インキ組成物は特に限定されないが、例えばブリキ板、鉄板、銅板等の金属板、PET、ポリカーボネート、ポリアクリル、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン等のプラスチック、EPDM、NBS等のエラストマー、ガラス類、紙類、木類等に塗布または印刷後、硬化ををおこなって用いるが、硬化方法については特に限定されなく、各種の方法を用いることができる。即ち、光（紫外線、可視光など）、熱、電子線、高エネルギー放射線が、またルイス酸、プロトン酸、またはアルカリ金属などのイオン重合開始剤による方法が適応できる。これらに適宜アゼトフェノン系等の光増感剤を併用してもよい。

【0039】熱硬化を行う際に硬化剤を併用してもよいが、その硬化剤としては下記のものが挙げられる。即ち、有機過酸化物としてはメチルエチルケトン等のケトンパーオキシド類、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類、1、1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン等のパーオキシケタール類、*t*-ブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類、*t*-ブチルパーオキシビバレート等のパーオキシエステル類が、アゾ化合物としてはアゾビスイソプロピロニトリル等が、無機過酸化物としては過酸化水素-第一鉄塩等が挙げられる。これらを単独もしくは2種類以上を併用しても差し支えない。

【0040】さらに、熱硬化に有機過酸化物を用いる際に重合を促進させたり、低温で硬化させるために硬化促進剤を用いてもよい。具体的にはナフテン酸コバルト等の有機酸塩類、ジメチルアニリン等の芳香族三級アミン類、2,2,2-(フェニルイミノ)ジエタノール等のア

ルコール類、*p*-クロロベンゼンスルフィン酸などのスルフィン酸およびスルフィン酸塩、バナジウムの金属石けん類などが挙げられる。

【0041】また、特性を損なわない範囲での増粘剤、沈降防止剤、防汚剤、帯電防止剤、凝集防止剤等といった一般に用いられている塗料インキ添加剤の使用は、一向に差し支えない。

【0042】本発明の塗料、インキ組成物を用いて塗料硬化物をうる方法の代表的な例は以下の通りである。樹脂と表面処理された顔料及び／またはフィラー、重合開始剤、必要量の溶剤を、例えばペイントシェーカー等で混合し、ガラス板等に塗布し、オープン等で40℃～100℃で数時間加熱硬化して塗料硬化物を得ることができる。または、樹脂と表面処理していない顔料及び／またはフィラー、重合開始剤、必要量の溶剤および本発明の末端に二重結合を有する基を含有するリン酸エステル化合物及び／または、末端に二重結合を有する基を含有するピロリン酸エステル化合物を、例えばペイントシェーカー等で混合し、ガラス板等に塗布し、オープン等で40℃～100℃で数時間加熱硬化して塗料硬化物を得ることができる。

【0043】本発明の効果は、以下の機構で発現する。本発明の末端に二重結合を有する基を含有するリン酸エステル化合物及び／または、末端に二重結合を有する基を含有するピロリン酸エステル化合物は、多くの顔料及び／またはフィラーに親和性があり、塗料中で速やかに表面に吸着する。また本発明の末端に二重結合を有する基を含有するリン酸エステル化合物及び／または、末端に二重結合を有する基を含有するピロリン酸エステル化合物は比較的長い側鎖を有しているので、樹脂や溶剤などの有機マトリクスとの濡れ性が良好な結果、顔料及び／またはフィラーの分散性、塗膜の加撓性が向上する。さらに末端に樹脂、溶剤と反応可能な二重結合を有しているため、塗膜の剛性も向上する。

【0044】次に本発明の内容を実施例を挙げ、詳細に説明する。尚、以下の実施例は本発明の範囲を限定するものではなく、本発明の性質をより明確に例示するためのものである。

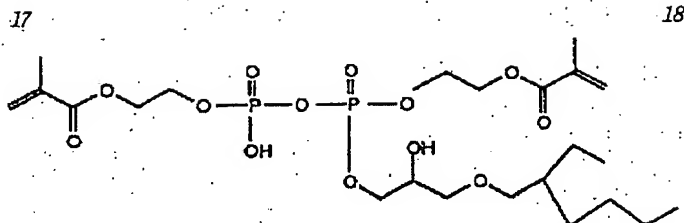
#### 【0045】調製例1

2-ヒドロキシエチルメタクリレート（純正化学（株）製）2モル当量に、五酸化リン（純正化学（株）製）1モル当量を反応し、さらに1モル当量の2-エチルヘキシルグリシジルエーテル（ACI（株）製、HELOXY 116）を反応し液状のリン化合物（P-1）を得た。なお、調製例1における反応温度は25℃であり、以下の調製例の反応も25℃で行った。

#### 【0046】

#### 【化11】

(10)

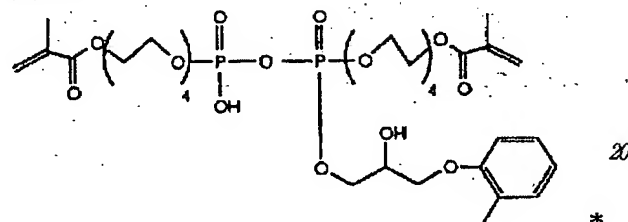


## 【0047】調製例2

ポリエチレングリコールモノメタクリレート（日本油脂（株）製、ブレンマーPE-200）2モル当量に、五酸化リン（純正化学（株）製）1モル当量を反応し、さらに1モル当量のグリシジルグリシジルエーテル（ACI（株）製、HEL OXY 62）を反応し液状のリン化合物（P-2）を得た。

【0048】

【化12】

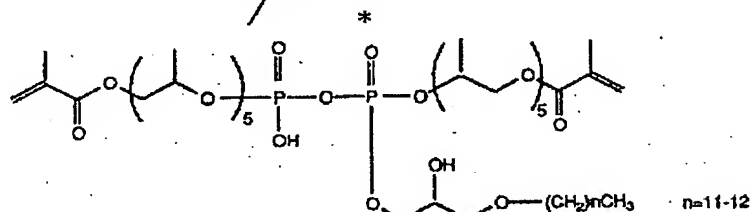


## \* 【0049】調製例3

ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（日本油脂（株）製、ブレンマーPP-1000）2モル当量に、五酸化リン（純正化学（株）製）1モル当量を反応し、さらに1モル当量のアルキル（C<sub>12</sub>~C<sub>13</sub>）グリシジルエーテル（ACI（株）製、HEL OXY 9）を反応し液状のリン化合物（P-3）を得た。

【0050】

【化13】

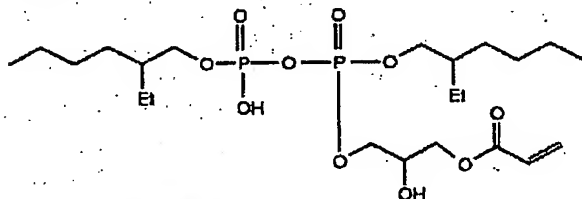


## 【0051】調製例4

2-エチルヘキシルアルコール（純正化学（株）製）2モル当量に、五酸化リン（純正化学（株）製）1モル当量を反応し、さらに1モル当量のグリシジルメタクリレート（純正化学（株）製）を反応し液状のリン化合物（P-4）を得た。

【0052】

【化14】



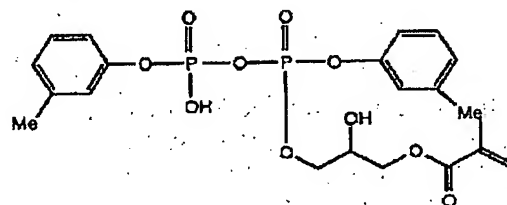
## 【0053】調製例5

m-クレゾール（純正化学（株）製）2モル当量に、五酸化リン（純正化学（株）製）1モル当量を反応し、さらに1モル当量のグリシジルメタクリレート（純正化学（株）製）を反応し液状のリン化合物（P-5）を得

た。

【0054】

【化15】

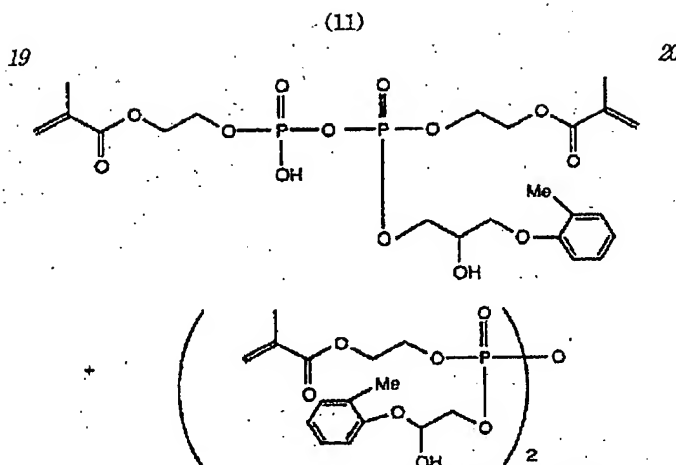


## 【0055】調製例6

2-ヒドロキエチルメタグリレート（純正化学（株）製）2モル当量に、五酸化リン（純正化学（株）製）1モル当量を反応し、さらに1.5モル当量の2-エチルヘキシルグリシジルエーテル（ACI（株）製、HEL OXY 116）を反応し液状のリン化合物（P-6）を得た。

【0056】

【化16】



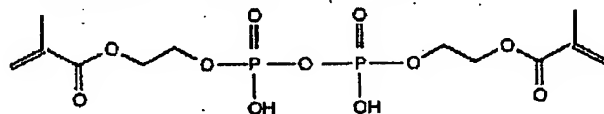
## 【0057】調製例7

2-ヒドロキエチルメタクリレート (純正化学 (株) 製) 2モル当量に、五酸化リン (純正化学 (株) 製) 1\*

\*モル当量を反応し液状のリン化合物 (P-7) を得た。

【0058】

【化17】



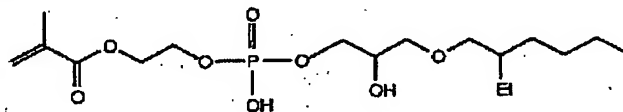
## 【0059】調製例8

酸性リン酸エステル (日本火薬 (株)、KAYAMER PM-1) 1モル当量と2-エチルヘキシルグリシジルエーテル (ACI (株) 製、HELOXY116) を※

20※反応し液状のリン化合物 (P-8) を得た。

【0060】

【化18】

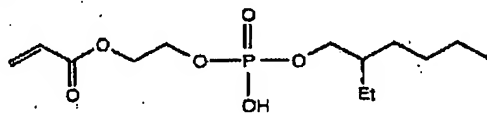


## 【0061】調製例9

2-エチルヘキシルアルコール (純正化学 (株) 製) 1モル当量と2-ヒドロキエチルアクリレート (純正化学 (株) 製) 1モル当量をオキシ塩化リン (純正化学 (株) 製) 1モル当量と反応させたのち、水1モル当量反応させリン化合物 (P-9) を得た。

【0062】

【化19】

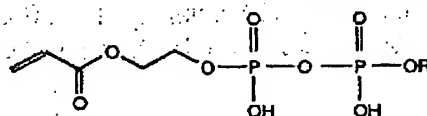


## ★【0063】調製例10

オキシ塩化リン (純正化学 (株) 製) 1モル当量と2-ヒドロキエチルアクリレート (純正化学 (株) 製) 1モル当量を反応させたのち、水2モル当量反応させたもの1モル当量と、オキシ塩化リン (純正化学 (株) 製) 1モル当量とイソステアリルアルコール (純正化学 (株) 製) 1モル当量を反応させたのち、水2モル当量反応させたもの1モル当量を混合しアミン存在下1モル当量の水を脱水することにより液状リン化合物 (P-10) を得た。

【0064】

【化20】



R: イソステアリル

## 【0065】実施例1~10、比較例1~6

不飽和ポリエステル (武田薬品工業 (株) 製、ポリマー 9305Z、4~6Ps) 100重量部、酸化チタン (トーケムプロダクツ (株)、TCR-10) 10重量部、炭酸カルシウム (三共製粉 (株) 製、エスカロン100) 20重量部、硬化触媒 (日本油脂 (株) 製、パー

ブチルO、t-Butylperoxy-2-ethylhexanoate) 0.7重量部及び上記調製例1~10で得られた処理剤 (P-1~10) それぞれ0.6重量部を、ペイントシェーカーにて30分混合、塗料とした。この塗料をキシレン及びアセトンで脱脂した軟鋼板 (0.8×70×150mm) に、40パーコート

一を用いて塗布、130℃で30分間加熱硬化して塗膜試験片を形成した。この塗膜試験片の密着性を、100クロスカット(10mm×10mm、1マス1mm×1mm)のテープ剥離にて試験した(n=2の平均)。また鉛筆硬度、エリクセン試験機(上島製作所(株)製)による材質追従性を調べた。

【0066】なお比較のため、上記処理剤の代わりにチタネート系カップリング剤(味の素(株)製、ブレンア\*

\*クトKR TTS、KR 38S)、シラン系カップリング剤(日本ユニカー(株)製、A-171、A-174)、不飽和酸エステル系分散剤(ビッケミージャパン(株)製、Bykumen)および添加剤なしでの試験を行った。結果を表1に示す。

【0067】

【表1】

実施例	処理剤	剥離試験 (/100)	鉛筆硬度	エリクセン試験 (mm)
実施例1	P-1	98	4H	10<
実施例2	P-2	99	4H	10<
実施例3	P-3	100	4H	8
実施例4	P-4	100	4H	9
実施例5	P-5	99	4H	9
実施例6	P-6	99	4H	10<
実施例7	P-7	98	4H	8
実施例8	P-8	99	4H	8
実施例9	P-9	100	4H	8
実施例10	P-10	99	4H	10<
比較例1	TTS	54	HB	6
比較例2	38S	67	HB	8
比較例3	A-171	70	2H	1
比較例4	A-174	66	4H	2
比較例5	Bykumen	46	H	4
比較例6	未添加	43	H	3

【0068】実施例11~20、比較例7~12

アクリル系樹脂MMA溶液(三菱レーヨン(株)製、アクリシラップSY-430、メタクリル樹脂)100重量部、ベンガラ(バイエル社製、110M)10重量部、水酸化アルミニウム(昭和軽金属(株)製、ハイジライトH-32)20重量部、硬化触媒(日本油脂(株)製、パーブチルO)0.7重量部及び上記調製例1~10で得られた処理剤(P-1~10)それぞれ0.4重量部を、ペイントシェーカーにて30分混合、塗料とした。この塗料をキシレン及びアセトンで脱脂した軟鋼板(0.8×70×150mm)に、40パーコーターを用いて塗布、130℃で30分間加熱硬化して塗膜試験片を形成した。この塗膜試験片の密着性を、1※

※00クロスカット(10mm×10mm、1マス1mm×1mm)のテープ剥離にて試験した(n=2の平均)。また鉛筆硬度、エリクセン試験機(上島製作所(株)製)による材質追従性を調べた。

【0069】なお比較のため、上記処理剤の代わりにチタネート系カップリング剤(味の素(株)製、ブレンアクトKR TTS、KR 38S)、シラン系カップリング剤(日本ユニカー(株)製、A-171、A-174)、不飽和酸エステル系分散剤(ビッケミージャパン(株)製、Bykumen)および添加剤なしでの試験を行った。結果を表2に示す。

【0070】

【表2】

実施例	処理剤	剥離試験 (/100)	鉛筆硬度	エリクセン試験 (mm)
実施例11	P-1	100	2H	10<
実施例12	P-2	100	2H	10<
実施例13	P-3	100	2H	10<
実施例14	P-4	99	2H	10<
実施例15	P-5	100	2H	10<
実施例16	P-6	99	2H	10<
実施例17	P-7	100	2H	10<
実施例18	P-8	100	2H	10<
実施例19	P-9	100	2H	10<
実施例20	P-10	99	2H	10<
比較例7	TTS	65	HB	8
比較例8	38S	66	HB	10<
比較例9	A-171	80	H	3
比較例10	A-174	82	H	3
比較例11	Bykumen	75	H	6
比較例12	未添加	86	H	6

【0071】実施例21~30、比較例13~18

50 長油アルキド系樹脂(大日本インキ(株)製、ベッコソ

ールES6012) 48重量部、二酸化チタン(トーケムプロダクツ(株)製、TCR-10) 12.32重量部、キシレン(純正化学(株)製) 12重量部、ナフテン酸コバルト溶液(関東化学(株)製) 0.33重量部、ナフテン酸鉛溶液(関東化学(株)製) 0.66重量部、ゲル化防止剤(ビックケミージャパン(株)製 Bykanol-N) 0.4重量部及び上記調製例1~10で得られた処理剤(P-1~10)それぞれ0.246重量部をペイントシェーカーにて30分混合、塗料とした。この塗料をキシレン及びアセトンで脱脂した軟鋼板(0.8×70×150mm)に、40バーコーターを用いて塗布、20℃恒温室で室温硬化して塗膜試験片を形成した。この塗膜試験片の密着性を、100クロス\*

\*カット(10mm×10mm、1マス1mm×1mm)のテープ剥離にて試験した(n=2の平均)。また鉛筆硬度、エリクセン試験機(上島製作所(株)製)による材質追隨性を調べた。

【0072】なお比較のため、上記処理剤の代わりにチタネート系カップリング剤(味の素(株)製、プレナクトKR TTS、KR 38S)、シラン系カップリング剤(日本ユニカー(株)製、A-171、A-174)、不飽和酸エステル系分散剤(ビックケミージャパン(株)製、Bykumen)および添加剤なしでの試験を行った。結果を表3に示す。

【0073】

【表3】

実施例	処理剤	剥離試験 (/100)	鉛筆硬度	エリクセン試験 (mm)
実施例 21	P-1	100	2H	10<
実施例 22	P-2	100	H	10<
実施例 23	P-3	99	H	10<
実施例 24	P-4	100	2H	10<
実施例 25	P-5	100	2H	10<
実施例 26	P-6	100	2H	10<
実施例 27	P-7	100	2H	10<
実施例 28	P-8	99	H	10<
実施例 29	P-9	100	2H	10<
実施例 30	P-10	99	H	10<
比較例 13	TTS	79	B	10<
比較例 14	38S	65	B	9
比較例 15	A-171	68	HB	5
比較例 16	A-174	82	H	5
比較例 17	Bykumen	79	HB	6
比較例 18	未添加	88	HB	7

【0074】

【発明の効果】以上のように本発明の塗料、インキは剥

離強度、塗膜硬度、材質追隨性いずれも向上していることがわかる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**